

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-003710
 (43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.CI.
 H01M 4/62
 H01M 4/02
 H01M 10/40

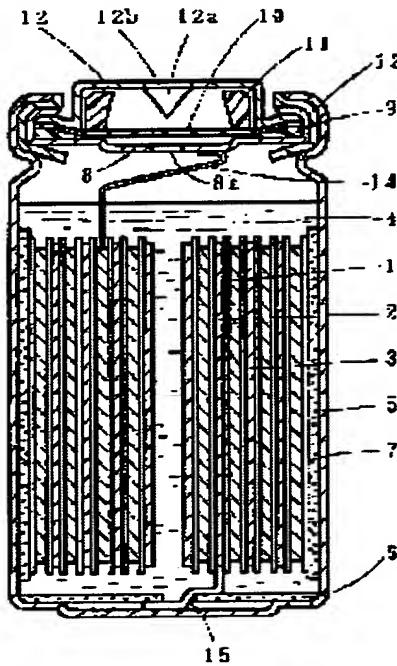
(21)Application number : 09-168127
 (22)Date of filing : 10.06.1997
 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD
 (72)Inventor : AKAHA NAOTO
 UENAE KEIICHIRO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high capacity lithium secondary battery by suppressing the deterioration of electrical contact between solid particles in a coating film and between the solid particles and a conductive base body.

SOLUTION: In a lithium secondary battery, in which a sheet-like positive electrode 1 and a sheet-like negative electrode 2 face each other via a separator 3, at least one sheet-like electrode of the sheet-like positive electrode 1 and the sheet-like negative electrode 2 is manufactured, by forming a coating film containing an active material, an electron conduction auxiliary agent and a binder on a conductive base body. Fibrous carbon is used as the electron conduction auxiliary agent, and a copolymerization fluorine polymer synthesized using at least two kinds of monomers selected from among a group composed of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and vinylidenefluoride, or a compolymerization fluorine polymer synthesized using at least two kinds of monomers selected from among a group composed of tetrafluoroethylene, perfluoromethylvinylether and vinylidenefluoride is used as the binder.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-3710

(43)公開日 平成11年(1999)1月6日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 4/62
4/02
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/62
4/02
10/40

Z
B
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-168127

(22)出願日 平成9年(1997)6月10日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 赤羽 尚登

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 植苗 圭一郎

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

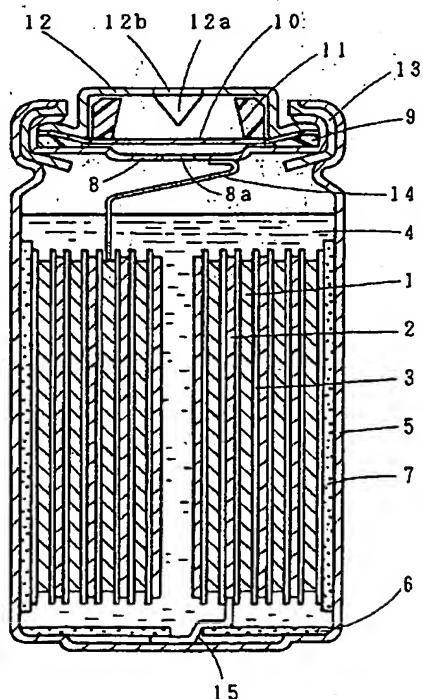
(74)代理人 弁理士 三輪 鐘雄

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】…塗膜中の固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気的接触が低下するのを抑制して、高容量のリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させるリチウム二次電池において、上記シート状正極およびシート状負極のうち少なくとも一方のシート状電極を導電性基体上に活物質と電子伝導助剤とバインダーを含有する塗膜を形成することによって作製するにあたり、上記電子伝導助剤として繊維状カーボンを用い、上記バインダーとしてテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマーまたはテトラフルオロエチレン、パーカルオロメチルビニルエーテルおよびビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマーを用いる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させるリチウム二次電池において、上記シート状正極およびシート状負極のうち少なくとも一方のシート状電極が導電性基体上に少なくとも活物質と電子伝導助剤とバインダーを含有する塗膜を形成したものかなり、上記電子伝導助剤が少なくとも繊維状カーボンを含み、バインダーが少なくともテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマーまたはテトラフルオロエチレン、パーアルオロメチルビニルエーテルおよびビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマーを含むものであることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、さらに詳しくは、シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて円弧状に曲げ加工した場合においても塗膜の電気抵抗の増加を抑制することができ、電池の電気容量の低下を防止することができる高容量のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、正極活物質などにバインダーと溶剤などを加えて分散、攪拌して調製した塗料を導電性基体上に塗布、乾燥して正極活物質などを含有する塗膜を形成したシート状正極と、同様に負極活物質などをバインダーと溶剤などを加えて分散、攪拌して調製した塗料を導電性基体上に塗布、乾燥して負極活物質などを含有する塗膜を形成したシート状負極を作製し、それらをセパレータを介して対向させて、たとえば渦巻状に巻回するなど円弧状に曲げ加工して渦巻状、円筒状、直方体状など種々の形状に成形した積層状の電極体を、有機溶媒系の電解液とともに、電池ケース内に封入して作製したりチウム二次電池は、単位容量当たりのエネルギー密度や単位重量当たりのエネルギー密度が高いという特徴を有している。

【0003】そして、上記シート状正極やシート状負極などのシート状電極に使用するバインダーとしては、充電時の活物質による強い酸化作用に対する耐性や有機溶媒系の電解液に対する化学的安定性が要求されることから、フッ素樹脂またはフッ素ゴムが好適であるとされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記フッ素樹脂のうち溶剤の不溶のポリテトラフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などは、溶剤に不溶であるため、バインダー

として用いて塗料を調製したときに、導電性基体上に塗膜を効率よく形成できるようなチキソトロピーの粘性特性を持つ塗料が得られないという問題があった。また、活物質などと粉末状のポリテトラフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などに適當な液体を加えて混合攪拌して塗料を調製し、それを導電性基体上に塗布、乾燥して形成しただけの塗膜は、塗膜中に含まれている粉末状のポリテトラフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が結着しないため、膜形状を保持する強度が得られず、従って、そのような状態の塗膜は、たとえば、導電性基体に対して塗膜を下方に向けただけで塗膜が剥離したり、落下するなどの問題があった。

【0005】一方、溶剤に可溶のフッ素樹脂やフッ素ゴムは、有機溶媒系の電解液に対して膨潤するため、電解液中でシート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて円弧状に曲げ加工して電極体にしたときに、電極の塗膜中の固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気的接触が低下して、電池の電気容量が低下するという問題があった。

【0006】従って、本発明は、上記のような従来のリチウム二次電池における問題点を解決し、導電性基体上に塗膜を効率よく形成でき、しかも、塗膜中の固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気的接触が低下するのを抑制して、電池の電気容量の低下を防止し、高容量のリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】
【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を達成するために種々検討を行った結果なされたものであり、シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させるリチウム二次電池において、上記シート状正極およびシート状負極のうち少なくとも一方のシート状電極を導電性基体上に少なくとも活物質と電子伝導助剤とバインダーを含有する塗膜を形成することによって作製するにあたり、上記電子伝導助剤として少なくとも繊維状カーボンを用い、上記バインダーとして少なくともテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマーまたはテトラフルオロエチレン、パーアルオロメチルビニルエーテルおよびビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマーまたはテトラフルオロエチレン、パーアルオロメチルビニルエーテルおよびビニリデンフルオライ

ドよりなる群から選ばれる少なくとも2種のモノマーを用いて合成された共重合フッ素ポリマー」を簡略化して「共重合フッ素ポリマー」という)を用いることによって、導電性基体上に塗膜を効率よく形成でき、しかも、シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて円弧状に曲げ加工して成形した電極体の電極内部において、塗膜中の固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気的接触が低下するのを抑制して、電池の電気容量が低下するのを防止し、高容量のリチウム二次電池を提供したものである。

【0008】すなわち、本発明において用いる共重合フッ素ポリマーは、有機溶剤に可溶であるため、活物質などの固体粒子とバインダーとしての共重合フッ素ポリマーと有機溶剤とを混合攪拌することによって導電性基体上に塗膜を効率良く形成することができるチキソトロピ一性の粘性特性を持つ塗料が得られる。また、シート状電極の塗膜中に電子伝導助剤として繊維状カーボンを含有するので、シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて、たとえば渦巻状に巻回するなど円弧状に曲げ加工して渦巻状、円筒状、直方体状など種々の形状に成形した積層状の電極体の電極内部において、バインダーとしての共重合フッ素ポリマーが有機溶媒系の電解液によって膨潤しても、繊維状カーボンが活物質粒子などの固体粒子および導電性基体の表面に絡まるようにして接触を保つため、固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気伝導性の低下が抑制されて、電池の電気容量の低下が防止され、高容量のリチウム二次電池が得られるようになる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、電子伝導助剤として用いる繊維状カーボンは、繊維長さが0.5 μm～1 mmであることが好ましく、繊維径は0.01 μm～50 μmであることが好ましい。繊維状カーボンの繊維長さが上記範囲より短い場合、塗膜が電解液に浸された状態では、繊維状カーボンの繊維長さが短いために、固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気的接触を良好に保つことができなくなり、その電気的接触の低下によって、電池の電気容量が低下するおそれがあり、繊維状カーボンの繊維長さが上記範囲より長い場合は、活物質、バインダー、有機溶剤と共に攪拌混合して塗料を調製する工程で、繊維状カーボン粒子が絡まって凝集物ができやすくなり、そのため、塗布時に塗料がコーターなどの塗布装置の目に詰まってしまい塗布不能になるおそれがある。また、繊維状カーボンの繊維径が上記範囲より小さい場合および大きい場合とも、塗膜が電解液に浸された状態での固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気伝導性が充分に得られず、電池の電気容量が低下するおそれがある。

【0010】この繊維状カーボンの塗膜中における含有量は0.3～30重量%、特に0.5～20重量%であ

ることが好ましい。塗膜中における繊維状カーボンの含有量が上記範囲より少ないと場合は、塗膜が電解液に浸された状態での固体粒子間および固体粒子と導電性基体との間の電気的接触を良好に保つことができず、その電気的接触の低下によって、電池の電気容量が低下するおそれがあり、また、塗膜中における繊維状カーボンの含有量が上記範囲より多い場合は、塗膜中の活物質量が減少して電池容量が低下するおそれがある。本発明においては、この繊維状カーボンを電子伝導助剤の必須成分として用いるが、この繊維状カーボンを鱗片状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの他の電子伝導助剤と併用することもできる。

【0011】

また、本発明においてバインダーとして用いる共重合フッ素ポリマーを構成する各モノマーの構成比は、特に限定されるものではないが、テトラフルオロエチレンが0～50重量%、ヘキサフルオロプロピレンまたはパーカルオロメチルビニルエーテルが5～70重量%、ビニリデンフルオライドが20～95重量%であることが好ましい。テトラフルオロエチレンの組成が上記範囲より多すぎたり、ビニリデンフルオライドの組成が上記範囲より少ないと場合は、共重合フッ素ポリマーが有機溶剤に溶けにくくなり、ヘキサフルオロプロピレンまたはパーカルオロメチルビニルエーテルの組成が上記範囲より少ないと場合は、共重合フッ素ポリマーが有機溶剤に溶けにくくなるおそれがある。また、ヘキサフルオロプロピレンまたはパーカルオロメチルビニルエーテルの組成が上記範囲より多い場合は、共重合フッ素ポリマーの合成が困難になり、ビニリデンフルオライドの組成が上記範囲より多い場合は、形成された塗膜が固くなつて柔軟性が低下するため、シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて円弧状に曲げ加工して成形した電極体の電極の塗膜が割れやすくなるおそれがある。本発明においては、この共重合フッ素ポリマーをバインダーの必須成分として用いるが、この共重合フッ素ポリマーを他のバインダーと併用することもできる。

【0012】

本発明において、シート状電極の塗膜中におけるバインダーとしての共重合フッ素ポリマーの含有量は0.2～20重量%であることが好ましく、特に0.5～10重量%であることが好ましい。塗膜中における共重合フッ素ポリマーの含有量が上記範囲より少ない場合は、塗膜の機械的強度が不足して、塗膜が導電性基体から剥離しやすくなり、また、共重合フッ素ポリマーの含有量が上記範囲より多い場合は、塗膜中の活物質が減少して電池容量が低下するおそれがある。

【0013】本発明において、正極活物質としては、たとえば、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物（これらは、通常、LiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄で表されるが、LiとNiの比、LiとCoとの比、LiとMnとの

の比は化学量論組成からずれている場合が多い)などのリチウム含有金属酸化物を単独または2種以上の混合物として、あるいはそれらの固溶体として用いることが好ましい。

【0014】また、本発明において、負極活物質としては、たとえばリチウム金属またはリチウム含有化合物が用いられるが、そのリチウム含有化合物としてはリチウム合金とそれ以外のものがある。上記リチウム合金としては、たとえば、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-ビスマス、リチウム-インジウム、リチウム-ガリウム、リチウム-インジウム-ガリウムなどのリチウムと他の金属との合金が挙げられる。リチウム合金以外のリチウム含有化合物としては、たとえば、乱層構造を有する炭素材料、黒鉛などが挙げられる。これらは製造時にはリチウムを含んでいないものもあるが、負極活物質として作用するときには、化学的手段、電気化学的手段などによりリチウムを含有した状態になる。

【0015】そして、シート状正極、シート状負極のうち少なくとも一方の電極は、たとえば、活物質と少なくとも繊維状カーボンを含む電子伝導助剤と少なくとも共重合フッ素ポリマーを含むバインダーなどを含む塗料を導電性基体上に塗布し、乾燥して、導電性基体上に少なくとも活物質と電子伝導助剤とバインダーを含有する塗膜を形成する工程を経て作製される。本発明において、この導電性基体上に塗膜を形成するとは、導電性基体の一方の面に塗膜を形成する場合のみならず、導電性基体の両面に塗膜を形成する場合も含んでいる。

【0016】上記塗料の調製に当たって、共重合フッ素ポリマーはあらかじめ有機溶剤に溶解させた溶液として用い、それを活物質などを混合して塗料を調製するのが好ましい。上記有機溶剤としては、共重合フッ素ポリマーを溶解させることができるものであれば特に限定されることはないが、たとえば、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドンなどを単独または2種以上混合して用いることが好ましい。

【0017】本発明において、上記塗料を導電性基体に塗布する際の塗布方法としては、たとえば、押し出しコーラー、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーターなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。

【0018】本発明において、シート状正極、シート状負極などのシート状電極の導電性基体としては、たとえば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属製導電材料を網、パンチドメタル、フォームメタルや、板状に加工した箔などが用いられる。

【0019】電解液としては、たとえば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ヤーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジ

エチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの単独または2種以上の混合溶媒に、たとえば、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄などの電解質を単独または2種以上溶解させて調製した有機溶媒系の電解液が用いられる。

【0020】セパレータとしては、たとえば、厚さ10～50μmで、開孔率30～70%の微多孔性ポリエチレンフィルムまたは微多孔性ポリプロピレンフィルムなどが好適に用いられる。

【0021】電池は、たとえば、上記のようにして作製されるシート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて渦巻状に巻回して渦巻状電極体にするなど、シート状正極とシート状負極とをセパレータを介して対向させて円弧状に曲げ加工して渦巻状、円筒状、直方体状など種々の形状に成形した積層状の電極体を、ニッケルメッキを施した鉄やステンレス鋼製の電池ケース内に挿入し、電解液を注入し、封口する工程を経て作製される。また、上記電池には、通常、電池内部に発生したガスをある一定圧力まで上昇した段階で電池外部に排出して、電池の高圧下での破裂を防止するための防爆機構が取り入れられる。

【0022】次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、濃度などを示す%は重量%である。

【0023】実施例1

(1) シート状正極の作製

シート状正極の作製を、正極活物質として用いるリチウムニッケル酸化物の合成、塗膜の形成の順に説明する。

【0024】①リチウムニッケル酸化物の合成

水酸化リチウム(LiOH·H₂O)と酸化ニッケル(Ni₂O₃)とを熱処理してリチウムニッケル酸化物を合成した。このリチウムニッケル酸化物の合成は以下のように行った。

【0025】水酸化リチウムと酸化ニッケルとをLi/Ni=1/1, 0.5:(モル比)の割合になるように秤量した後、メノウ製の乳鉢で粉碎しつつ混合した。これを酸素(O₂)気流中において500°Cで2時間予備加熱した後、昇温速度50°C/h以下で700°Cまで昇温し、700°Cで20時間加熱し焼成することによってリチウムニッケル酸化物を合成した。なお、合成したリチウムニッケル酸化物は水分に対して弱いため、粉碎などの取扱いはアルゴン雰囲気中で行った。

【0026】②塗膜の形成

まず、上記リチウムニッケル酸化物と、電子伝導助剤としての繊維状カーボンと、バインダーとしての共重合フッ素ポリマーを下記の割合で含む塗料を調製した。なお、本実施例で用いる繊維状カーボンは気相成長炭素織

維を高温処理したものであり、その平均纖維長さが $6\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ である。また、本実施例で用いる共重合フッ素ポリマーはモノマー組成がテトラフルオロエチレン33重量%、ヘキサフルオロプロピレン

リチウムニッケル酸化物

纖維状カーボン

(気相成長炭素纖維を高温処理したもの、平均纖維長さ $6\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$)

共重合フッ素ポリマー

【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド(重量比)=33/33/34】

メチルエチルケトン

【0028】上記塗料の調製は次に示すように行った。まず、溶剤としてのメチルエチルケトンの一部を用いて共重合フッ素ポリマーの20%溶液を調製した。つぎに、それに正極活性物質のリチウムニッケル酸化物、電子伝導助剤の纖維状カーボンと残りの溶剤を加え、混合することによって塗料を調製した。

【0029】上記共重合フッ素ポリマーに付記した【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド(重量比)=33/33/34】は、上記共重合フッ素ポリマーがテトラフルオロエチレン33重量%、ヘキサフルオロプロピレン33重量%およびビニリデンフルオライド34重量%の組成の3種類のモノマーを用いて共重合したものであることを示しており、以後、共重合フッ素ポリマーのモノマー組成に関しては同様の様式で示す。

人造黒鉛(2800°Cで合成)

纖維状カーボン

(気相成長炭素纖維を高温処理したもの、平均纖維長さ $6\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$)

共重合フッ素ポリマー

【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド(重量比)=33/33/34】

メチルエチルケトン

【0033】上記塗料の調製は次に示すように行った。まず、溶剤としてのメチルエチルケトンの一部を用いて共重合フッ素ポリマーの20%溶液を調製した。つぎに、それに負極活性物質の人造黒鉛、電子伝導助剤の纖維状カーボンと残りの溶剤を加え、混合することによって塗料を調製した。そして、得られた塗料を厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上にアクリゲータを用いて塗布し、100~120°Cで乾燥して塗膜を形成した。同様に銅箔の裏面側にも上記塗料を塗布し、100°Cで8時間真空乾燥して塗膜を形成した。そして、得られた電極体をロールプレスして、片面の塗膜厚みが $80\text{ }\mu\text{m}$ のシート状負極を作製した。なお、上記シート状正極とシート状負極との活性物質の重量比が2:1になるよう塗膜密度を調整した。

【0034】(3) 電解液の調製

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの

33重量%およびビニリデンフルオライド34重量%からなる3種類のモノマーを用いて共重合することにより合成されたものである。

【0027】

92重量部

4重量部

4重量部

【0030】得られた塗料を厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にアクリゲーターを用いて塗布し、100~120°Cで乾燥して塗膜を形成した。同様にアルミニウム箔の裏面側にも上記塗料を塗布し、100°Cで8時間真空乾燥して塗膜を形成した。そして、この電極体をロールプレスして、片面の塗膜厚みが $80\text{ }\mu\text{m}$ のシート状正極を作製した。

【0031】(2) シート状負極の作製

まず、負極活性物質として人造黒鉛(2800°Cで合成)を用い、電子伝導助剤として上記シート状正極の場合と同様の纖維状カーボンを用い、バインダーとして上記シート状正極の場合と同様の共重合フッ素ポリマーを用い、それらを下記の割合で含む塗料を調製した。

【0032】

85重量部

5重量部

10重量部

40重量部

混合溶媒(体積比で1:1)に1mol/lのLiPF₆を溶解して有機溶媒系の電解液を調製した。

【0035】(4) 簡形電池の組立て

上記シート状正極を幅28mm×長さ220mmの帯状に切断し、シート状負極を幅30mm×長さ260mmの帯状に切断した。そして、それぞれの電極の塗膜の一部を剥がして、金属箔を露出させた部分に、アルミニウム製のリード体を抵抗接続し、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ で開孔率50%の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなる帯状セパレータを上記シート状正極とシート状負極との間に介在させて渦巻状に巻回して渦巻状電極体を作製し、その渦巻状電極体をステンレス鋼製の電池ケース内に挿入した。そして、負極側のリード体の先端を絶縁体を貫通させて電池ケースの底部に接続し、さらに、電池ケースの開口部に絶縁体を挿入し、溝を形成した後、封口板と正

極側のリード体を溶接した。そして、このような工程を経て作製された電極などを内填する缶体を60°Cで10時間真空乾燥した後、乾燥雰囲気中で電解液2mlを注入した後、封口して図1に示す筒形のR5形リチウム二次電池（外径：14.95mm、高さ：39.7mmの筒形リチウム二次電池）を作製した。

【0036】図1に示す電池について説明すると、1は前記のシート状正極で、2はシート状負極である。ただし、図1では、煩雑化を避けるため、シート状正極1やシート状負極2の作製に当って使用した導電性基体としての金属箔などは図示していない。そして、これらのシート状正極1とシート状負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体として上記の電解液4と共に電池ケース5内に収容されている。

【0037】電池ケース5はステンレス鋼製で、負極端子を兼ねており、この電池ケース5の底部には前記渦巻状電極体の挿入に先立って、ポリテトラフルオロエチレンからなる絶縁体6が配置され、電池ケース5の内周部にもポリテトラフルオロエチレンからなる絶縁体7が配置されている。

【0038】封口体8はステンレス鋼製で、この封口板8の中央部にはガス通気孔8が設けられている。環状パッキング9はポリプロピレン製で、上記封口板8の周縁部上に配置され、可撓性薄板10はチタン製で、円板状であって、その周縁部が上記環状パッキング9上に配置され、熱変形部材11は環状でポリプロピレン製であつて、上記可撓性薄板10上に配置されている。そして、この熱変形部材11は温度によって変形することにより、可撓性薄板10の破壊圧力を変える作用をする。

【0039】端子板12は圧延鋼製でニッケルメッキが施されており、この端子板12には切刃12aとガス排出孔12bとが設けられていて、電池内部にガスが発生して電池の内部圧力が上昇し、その内圧上昇によって可撓性薄板10が変形したときに、上記切刃12aによって可撓性薄板10を破壊し、電池内部のガスを上記ガス排出孔12bから電池外部に排出して、電池の高圧下での破壊が防止できるように設計されている。

【0040】絶縁体13は電池ケース5と封口板8との間を絶縁し、リード体14はアルミニウム製で前記のシート状正極1と封口板8とを電気的に接続しており、端子板12は封口板8との接触により正極端子として作用する。リード体15はアルミニウム製で前記のシート状負極2と電池ケース5とを電気的に接続している。

【0041】実施例2

実施例1においてシート状正極およびシート状負極の塗膜を形成するのに用いた共重合フッ素ポリマー【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド（重量比）=33/33/34】に代えて、共重合フッ素ポリマー【テトラフルオロエチレン/バーフルオロメチルビニルエーテル/ビニリデンフル

オライド（重量比）=33/33/34】を用いたほかは、実施例1と同様にしてR5形リチウム二次電池を作製した。

【0042】実施例3

実施例1においてシート状正極およびシート状負極の塗膜を形成するのに用いた共重合フッ素ポリマー【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド（重量比）=33/33/34】に代えて、共重合フッ素ポリマー【ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド（重量比）=63/37】を用いたほかは、実施例1と同様にしてR5形リチウム二次電池を作製した。

【0043】実施例4

実施例1においてシート状正極およびシート状負極の塗膜を形成するのに用いた共重合フッ素ポリマー【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド（重量比）=33/33/34】を、共重合フッ素ポリマー【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド（重量比）=42/31/27】を用いたほかは、実施例1と同様にしてR5形リチウム二次電池を作製した。

【0044】実施例5

実施例1においてシート状正極の塗膜の形成に用いた繊維状カーボン4重量部を2重量部に変更し、リチウムニッケル酸化物92重量部を94重量部に変更し、かつシート状負極の塗膜の形成に用いた繊維状カーボン5重量部を2重量部に変更し、かつ人造黒鉛8.5重量部を8.8重量部に変更したほかは、実施例1と同様にしてR5形リチウム二次電池を作製した。

【0045】比較例1

実施例1においてシート状正極およびシート状負極の塗膜を形成するのに用いた共重合フッ素ポリマー【テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/ビニリデンフルオライド（重量比）=33/33/34】に代えて、ヒドロキシプロピルセルロースを用い、メチルエチルケトンに代えてジオキサンを用いたほかは、実施例1と同様にしてR5形リチウム二次電池を作製した。

【0046】比較例2

実施例1においてシート状正極の塗膜の形成に用いた繊維状カーボン6重量部に代えて、平均粒子径が6μmの鱗片状黒鉛6重量部を用い、シート状負極の塗膜に形成に用いた繊維状カーボン5重量部を0重量部に変更し、人造黒鉛8.5重量部を9.0重量部に変更したほかは、実施例1と同様にしてR5形リチウム二次電池を作製した。

【0047】上記のようにして作製した実施例1～5および比較例1～2の電池について電池容量の測定を行った。その結果を表1に示す。なお、電池容量の測定方法はつきの通りである。

【0048】電池容量の測定方法：充放電電流をCで表

示した場合、R5形で560mAを1Cとして充放電を行った。充電は1Cの電流制限回路を設けて4.1Vの定電圧で行い、放電は電池の電極間電圧が2.75Vに低下するまで行った。そして、このとき（つまり、第1回目の充放電時）の放電容量を測定し、実施例1の電池の放電容量を100%としてその比を求めた。表1には、実施例1の電池の放電容量を100%としたときの他の電池の放電容量の比を電池容量（%）として示す。

【0049】

【表1】

	電池容量（%）
実施例1	100
実施例2	102
実施例3	99
実施例4	100
実施例5	98
比較例1	75
比較例2	87

【0050】表1に示す実施例1～5の電池容量（%）

と比較例1～2の電池容量（%）との対比から明らかのように、電子伝導助剤として繊維状カーボンを用い、バインダーとして共重合フッ素ポリマーを用いた実施例1～5の電池は、電池容量（%）が大きく、高容量が得られた。

【0051】これに対して、バインダーとしてヒドロキシプロピルセルロースを用いた比較例1の電池や電子伝導助剤として繊維状カーボンを用いていない比較例2の電池は、電池容量（%）が小さかった。

【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高容量のリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 シート状正極
- 2 シート状負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液

【図1】

